

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: 196 30 062.2
㉑ Anmeldetag: 25. 7. 96
㉒ Offenlegungstag: 29. 1. 98

㉓ Int. Cl.⁶:
C 08 L 51/04
C 08 L 51/08
C 08 L 25/02
C 08 L 33/06
C 08 L 33/20
C 08 L 69/00
E 04 C 2/20
// (C08F 265/04,
212:08,212:12,220:18,
220:44)C08F 255/00,
283/12,212/08,220/18

DE 196 30 062 A 1

㉔ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉕ Vertreter:
Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter,
Geissler & Partner Patent- und Rechtsanwälte, 68165
Mannheim

㉖ Erfinder:
Naarmann, Herbert, Dr., 67227 Frankenthal, DE; Mac
Kee, Graham Edmund, Dr., 67433 Neustadt, DE;
Pirker, Alfred, 67346 Speyer, DE; Sterzel,
Hans-Josef, Dr., 67125 Dannstadt-Schauernheim,
DE; Brandstetter, Franz, Prof. Dr., 67435 Neustadt,
DE; Bernstorff, Bernd-Steffen von, Dr., 67157
Wachenheim, DE; Rosenau, Bernhard, Dr., 67434
Neustadt, DE; Endemann, Ulrich, Dr., 67227
Frankenthal, DE; Straube, Burkhard, 67059
Ludwigshafen, DE

㉗ Formteile für Garten- und Gerätehäuser

㉘ Verwendung einer von ABS verschiedenen thermoplasti-
schen Formmasse, enthaltend, bezogen auf die Summe der
Mengen der Komponenten A und B, und ggf. C und/oder D,
die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,
a: 1-99 Gew.-%, vorzugsweise 15-60 Gew.-%, insbesondere
25-50 Gew.-%, eines teilchenförmigen Emulsionspolymeri-
sats mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C
und einer mittleren Teilchengröße von 50-1000 nm, vorzugs-
weise 50-500 nm als Komponente A,
b: 1-99 Gew.-%, vorzugsweise 40-85 Gew.-%, insbesondere
50-75 Gew.-%, mindestens eines amorphen oder teilkristalli-
nen Polymerisats als Komponente B,
c: 0-50 Gew.-% Polycarbonate als Komponente C, und
d: 0-50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder
deren Gemische als Komponente D
zur Herstellung von Formteilen für Garten- und Gerätehäu-
ser.

DE 196 30 062 A 1

Die Erfindung betrifft neue Formteile für Garten- und Gerätehäuser. Insbesondere betrifft die Erfindung neue Formteile mit gleichzeitig guter Maßhaltigkeit, niedriger Dichte und geringem Gewicht, sowie guter Witterungsbeständigkeit und Vergilbungsbeständigkeit.

Für die Herstellung von Formteilen für Garten- und Gerätehäuser, wie Dächern oder Wänden wurden bislang verschiedene Werkstoffe eingesetzt. Beispielsweise kamen Holzprodukte, wie Sperrholz, Spanplatten und Bretter zum Einsatz. Bei Holz ist die Formgebung eingeschränkt. Zudem verwittert Holz, so daß eine wiederholt Nachbehandlung mit Holzschutzmitteln erforderlich ist. Zudem sind Holzhäuser anfällig für Schädlingsbefall.

Für die Herstellung von Garten- und Gerätehäusern wurde auch Metall eingesetzt, beispielsweise in Form von Blechen. Insbesondere bei Stahlblechen sind diese rostanfällig, so daß sie durch Schutzanstriche geschützt werden müssen. Zudem weisen Metallteile ein hohes Gewicht auf.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Formteile für Garten- und Gerätehäuser bereitzustellen, die gut formbar sind, eine niedrige Dichte und somit ein niedriges Gewicht aufweisen, aber dennoch stabil sind.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Formteilen für Garten- und Gerätehäuser, die eine hohe Witterungsbeständigkeit und Vergilbungsbeständigkeit aufweisen, verbunden mit guter Chemikalienbeständigkeit und Kratzfestigkeit.

Erfindungsgemäß werden diese Aufgaben gelöst durch Formteile für Garten- und Gerätehäuser, wie sie in den Patentansprüchen beschrieben sind, sowie durch Verwendung der beschriebenen Formmassen zu ihrer Herstellung.

Die beschriebenen Formteile für Garten- und Gerätehäuser sind witterungsbeständig und vergilbungsbeständig, sowie kratzfest, stabil und chemikalienbeständig. Sie weisen eine sehr gute Maßhaltigkeit bei geringer Dichte und damit geringem Gewicht auf.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile erfindungsgemäß verwendeten thermoplastischen Formmassen sind an sich bekannt. Beispielsweise sind in DE-OS 12 60 135, DE-PS 19 11 882, DE-OS 28 26 925, DE-OS 31 49 358, DE-OS 32 27 555 und DE-OS 40 11 162 erfindungsgemäß verwendbare Formmassen beschrieben.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile erfindungsgemäß verwendeten von ABS verschiedenen Formmassen enthalten gemäß einer Ausführungsform die nachstehend aufgeführten Komponenten A und B und ggf. C und/oder D, wie noch nachstehend definiert. Sie enthalten, bezogen auf die Summe der Mengen der Komponenten A und B, und ggf. C und/oder D, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,

a: 1–99 Gew.-%, vorzugsweise 15–60 Gew.-%, insbesondere 25–50 Gew.-%, eines teilchenförmigen Emulsionspolymerisats mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C und einer mittleren Teilchengröße von 50–1000 nm als Komponente A,

b: 1–99 Gew.-%, vorzugsweise 40–85 Gew.-%, insbesondere 50–75 Gew.-%, mindestens eines amorphen oder teilkristallinen Polymerisats als Komponente B,

c: 0–50 Gew.-% Polycarbonate als Komponente C, und

d: 0–50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D.

Im folgenden wird die Erfindung näher erläutert.

Zunächst werden die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile verwendeten Formmassen beschrieben und die Komponenten, aus denen diese aufgebaut sind.

KOMPONENTE A

Komponente A ist ein teilchenförmiges Emulsionspolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C und einer mittleren Teilchengröße von 50–1000 nm.

Vorzugsweise handelt es sich bei Komponente A um ein Pffropfcopolymerisat aus

a1: 1–99 Gew.-%, vorzugsweise 55–80 Gew.-%, insbesondere 55–65 Gew.-%, einer teilchenförmigen Pffropfundlage A1 mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C,

a2: 1–99 Gew.-%, vorzugsweise 20–45 Gew.-%, insbesondere 35–45 Gew.-%, einer Pffropfauflage A2 aus den Monomeren, bezogen auf A2,

a21: 40–100 Gew.-%, vorzugsweise 65–85 Gew.-%, Einheiten eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische, insbesondere des Styrols und/oder α -Methylstyrols als Komponente A21 und

a22: bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15–35 Gew.-%, Einheiten eines ethylenisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente A22.

Die Pffropfauflage A2 besteht dabei aus mindestens einer Pffropfhülle, wobei das Pffropfcopolymerisat A insgesamt eine mittlere Teilchengröße von 50–1000 nm aufweist.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung besteht Komponente A1 aus den Monomeren

a11: 80–99,99 Gew.-%, vorzugsweise 95–99,9 Gew.-%, eines C_{1–8}-Alkylesters der Acrylsäure, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder Ethylhexylacrylat als Komponente A11,

a12: 0,01–20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–5,0 Gew.-%, mindestens eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren, vorzugsweise Diallylphthalat und/oder DCPA als Komponente A12.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung beträgt die mittlere Teilchengröße der Komponente A 50–800 nm, vorzugsweise 50–600 nm.

Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die Teilchengrößenverteilung der Komponente A bimodal, wobei 60–90 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50–200 nm und 10–40 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50–400 nm aufweisen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A.

Als mittlere Teilchengröße bzw. Teilchengrößenverteilung werden die aus der integralen Massenverteilung bestimmten Größen angegeben. Bei den erfindungsgemäßen mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengrößen, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782–796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugennmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, dem dem d_{50} -Wert entspricht. Ebenso haben dann 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d_{50} -Wert. Zur Charakterisierung der Breite der Teilchengrößenverteilung der Kautschukteilchen werden neben dem d_{50} -Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden d_{10} - und d_{90} -Werte herangezogen. Der d_{10} - bzw. d_{90} -Wert der integralen Massenverteilung ist dabei entsprechend dem d_{50} -Wert definiert mit dem Unterschied, daß sie auf 10 bzw. 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient

$$\frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} = Q$$

stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar. Als Komponente A erfindungsgemäß verwendbare Emulsionspolymerisate A weisen vorzugsweise Q-Werte kleiner als 0,5, insbesondere kleiner als 0,35 auf.

Die Glasübergangstemperatur des Emulsionspolymerisats A wie auch der anderen erfindungsgemäß verwendeten Komponenten wird mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) nach ASTM 3418 (mid point temperature) bestimmt.

Als Emulsionspolymerisat A können einschlägig übliche Kautschuke Verwendung finden, wie gemäß einer Ausführungsform der Erfindung, Epichlorhydrin-Kautschuke, Ethylen-Vinylacetat-Kautschuke, Polyethylen-chlorsulfonkautschuke, Siliconkautschuke, Polyetherkautschuke, hydrierte Dienkautschuke, Polyalkenamerkautschuke, Acrylatkautschuke, Ethylen-Propylen-Kautschuke, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke, Butylkautschuke und Fluorkautschuke. Bevorzugt wird Acrylatkautschuk, Ethylen-Propylen(EP)-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Dien(EPDM)-Kautschuk, insbesondere Acrylatkautschuk, eingesetzt.

Reine Butadienkautschuke, wie sie in ABS Verwendung finden, können nicht als ausschließliche Komponente A verwendet werden.

Gemäß einer Ausführungsform wird der Dien-/Grundbaustein-Anteil im Emulsionspolymerisat A so gering gehalten, daß möglichst wenig nicht umgesetzte Doppelbindungen im Polymerisat verbleiben. Gemäß einer Ausführungsform liegen keine Dien-/Grundbausteine im Emulsionspolymerisat A vor.

Bei den Acrylatkautschuken handelt es sich vorzugsweise um Alkylacrylat-Kautschuke aus einem oder mehreren C_{1-8} -Alkylacrylaten, vorzugsweise C_{4-8} -Alkylacrylaten, wobei bevorzugt mindestens teilweise Butyl-, Hexyl-, Octyl- oder 2-Ethylhexylacrylat, insbesondere n-Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat, verwendet wird. Diese Alkylacrylat-Kautschuke können bis zu 30 Gew.-% harte Polymere bildende Monomere, wie Vinylacetat, (Meth)acrylnitril, Styrol, substituiertes Styrol, Methylmethacrylat, Vinylether, einpolymerisiert enthalten.

Die Acrylatkautschuke enthalten gemäß einer Ausführungsform der Erfindung weiterhin 0,01–20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–5 Gew.-%, an vernetzend wirkenden, polyfunktionellen Monomeren (Vernetzungsmonomere). Beispiele hierfür sind Monomere, die 2 oder mehr zur Copolymerisation befähigte Doppelbindungen enthalten, die vorzugsweise nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert sind.

Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Diethylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodecenylnacrylat, Dihydrodicyclopentadienylnacrylat, Triallylphosphat, Allylacrylat, Allylmethacrylat. Als besonders günstiges Vernetzungsmonomer hat sich Dicyclopentadienylnacrylat (DCPA) erwiesen (vgl. DE-PS 12 60 135).

Geeignete Siliconkautschuke können z. B. vernetzte Siliconkautschuke aus Einheiten der allgemeinen Formeln R_2SiO , $RSiO_{3/2}$, $R_3SiO_{1/2}$ und $SiO_{2/4}$ sein, wobei der Rest R einen einwertigen Rest darstellt. Die Menge der einzelnen Siloxaneinheiten sind dabei so bemessen, daß auf 100 Einheiten der Formel R_2SiO 0 bis 10 Mol-Einheiten der Formel $RSiO_{3/2}$, 0 bis 1,5 Mol-Einheiten $R_3SiO_{1/2}$ und 0 bis 3 Mol-Einheiten $SiO_{2/4}$ vorhanden sind. R kann dabei entweder ein einwertiger gesättigte Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 C-Atomen, der Phenylrest oder der Alkoxyrest oder eine radikalisch leicht angreifbare Gruppe wie der Vinyl- oder der Mercaptopropylrest sein. Bevorzugt ist, daß mindestens 80% aller Reste R Methylreste sind; insbesondere bevorzugt sind Kombinationen aus Methyl- und Ethyl- oder Phenylresten.

Bevorzugte Siliconkautschuke enthalten eingebaute Einheiten radikalisch angreifbarer Gruppen, insbesondere Vinyl-, Allyl-, Halogen-, Mercaptogruppen, vorzugsweise in Mengen von 2–10 mol.-%, bezogen auf alle Reste R. Sie können beispielsweise hergestellt werden wie in EP-A 260 558 beschrieben.

In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein, ein Emulsionspolymerisat A aus unvernetztem Polymer zu verwenden. Als Monomere zur Herstellung dieser Polymere können alle voranstehend genannten dienen. Bevorzugte unvernetzte Emulsionspolymerisate A sind z. B. Homo- und Copolymere von Acrylsäureestern, insbesondere des n-Butyl- und des Ethylhexylacrylats, sowie Homo- und Copolymere des Ethylens, Propylens, Butylens, Isobutylens, als auch Poly(organosiloxane), alle mit der Maßgabe, daß sie linear oder auch verzweigt sein dürfen.

Bei dem Emulsionspolymerisat A kann es sich auch um ein mehrstufig aufgebautes Polymerisat handeln (sog. "Kern/Schale-Aufbau", "core-shell morphology"). Beispielsweise kann ein kautschukelastischer Kern ($T_g < 0^\circ\text{C}$) von einer "harten" Schale (Polymere mit $T_g > 0^\circ\text{C}$) oder umgekehrt umhüllt sein.

In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung handelt es sich bei der Komponente A um ein Pffropfcopolymerisat. Die Pffropfcopolymerisate A der erfindungsgemäßen Formmassen haben dabei eine mittlere Teilchengröße d_{50} von 50–1000 nm, bevorzugt von 50–600 nm und besonders bevorzugt von 50–400 nm. Diese Teilchengrößen können erzielt werden, wenn man als Pffropfgrundlage A1 dieser Komponente A Teilchengrößen von 50–350 nm, bevorzugt von 50–300 nm und besonders bevorzugt von 50–250 nm verwendet.

Das Pffropfcopolymerisat A ist im allgemeinen ein- oder mehrstufig, d. h. ein aus einem Kern und einer oder mehreren Hüllen aufgebautes Polymerisat. Das Polymerisat besteht aus einer Grundstufe (Pffropfkern) A1 und einer oder – bevorzugt – mehreren darauf gepfropften Stufen A2 (Pffropfauflage), den sogenannten Pffropfstufen oder Pffropfhüllen.

Durch einfache Pffropfung oder mehrfache schrittweise Pffropfung können eine oder mehrere Pffropfhüllen auf die Kautschukteilchen aufgebracht werden, wobei jede Pffropfhülle eine andere Zusammensetzung haben kann. Zusätzlich zu den pffropfenden Monomeren können polyfunktionelle vernetzende oder reaktive Gruppen enthaltende Monomere mit aufgepfropft werden (s. z. B. EP-A 230 282, DE-OS 36 01 419, EP-A 269 861).

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht Komponente A aus einem mehrstufig aufgebauten Pffropfcopolymerisat, wobei die Pffropfstufen im allgemeinen aus harzbildenden Monomeren hergestellt sind und eine Glasübergangstemperatur T_g oberhalb von 30°C vorzugsweise oberhalb von 50°C haben. Der mehrstufige Aufbau dient u. a. dazu, eine (Teil-)Verträglichkeit der Kautschukteilchen A mit dem Thermoplasten B zu erzielen.

Pffropfcopolymerisate A werden hergestellt beispielsweise durch Pffropfung von mindestens einem der im folgenden aufgeführten Monomeren A2 auf mindestens eine der vorstehend aufgeführten Pffropfgrundlagen bzw. Pffropfkernmaterialien A1. Als Pffropfgrundlagen A1 der erfindungsgemäßen Formmassen sind alle die Polymerisate geeignet, die oben unter den Emulsionspolymerisaten A beschrieben sind.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist die Pffropfgrundlage A1 aus 15–99 Gew.-% Acrylatkautschuk, 0,1–5 Gew.-% Vernetzer und 0–49,9 Gew.-% eines der angegebenen weiteren Monomere oder Kautschuke zusammengesetzt.

Geeignete Monomere zur Bildung der Pffropfauflage A2 können beispielsweise aus den im folgenden aufgeführten Monomeren und deren Gemischen ausgewählt sein:

Vinylaromatische Monomeren, wie Styrol und seine substituierten Derivate, wie z. B. α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, 3,4-Dimethylstyrol, p-tert-Butylstyrol, o- und p-Divinylbenzol und p-Methyl- α -Methylstyrol oder C_1 – C_8 -Alkyl(meth)acrylate wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, s-Butylacrylat; bevorzugt sind Styrol, α -Methylstyrol, Methylmethacrylat, insbesondere Styrol und/oder α -Methylstyrol, und ethylenisch ungesättigte Monomeren, wie Acryl- und Methacrylverbindungen, wie z. B. Acrylnitril, Methacrylnitril, Acryl- und Methacrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, n- und Isopropylacrylat, n- und Isobutylacrylat, tert-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n- und Isopropylmethacrylat, n- und Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und dessen Derivate, wie Maleinsäureester, Maleinsäurediester und Maleinimid, z. B. Alkyl- und Arylmaleinimide, wie beispielsweise Methyl- oder Phenylmaleinimid. Bevorzugt sind Acrylnitril und Methacrylnitril, insbesondere Acrylnitril.

Weiterhin können als (Co-) Monomeren Styrol-, Vinyl-, Acryl- oder Methacrylverbindungen (z. B. Styrol, wahlweise substituiert mit C_1 – 12 -Alkylresten, Halogenatomen, Halogenmethylenresten; Vinyl-naphthalin, Vinylcarbazol; Vinylether mit C_1 – 12 -Etherresten; Vinylimidazol, 3-(4-Vinylpyridin, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, p-Dimethylaminostyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäurebutylester, Acrylsäureethylhexylester und Methylmethacrylat sowie Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure oder deren Anhydride, Amide, Nitrile oder Ester mit 1 bis 22 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen) verwendet werden.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung umfaßt Komponente A 50–90 Gew.-% der vorstehend beschriebenen Pffropfgrundlage A1 und 10–50 Gew.-% der vorstehend beschriebenen Pffropfauflage A2, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dienen als Pffropfgrundlage A1 vernetzte Acrylsäureester-Polymerisate mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C . Die vernetzten Acrylsäureester-Polymerisate sollen vorzugsweise eine Glasübergangstemperatur unter -20°C , insbesondere unter -30°C , besitzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Pffropfauflage A2 aus mindestens einer Pffropfhülle und die äußerste Pffropfhülle davon hat eine Glasübergangstemperatur von mehr als 30°C , wobei ein aus den Monomeren der Pffropfauflage A2 gebildetes Polymer eine Glasübergangstemperatur von mehr als 80°C aufweisen würde.

Bezüglich der Messung der Glasübergangstemperatur und der mittleren Teilchengröße sowie der Q-Werte gilt für die Pffropfcopolymerisate A das für die Emulsionspolymerisate A Gesagte.

Die Pffropfcopolymerisate A können auch durch Pffropfung von vorgebildeten Polymeren auf geeignete Pffropfhomopolymerisate hergestellt werden. Beispiele dafür sind die Umsetzungsprodukte von Maleinsäureanhydrid- oder Säuregruppen enthaltenden Copolymeren mit basenhaltigen Kautschuken.

Geeignete Herstellverfahren für Pffropfcopolymerisate A sind die Emulsions-, Lösungs-, Masse- oder Suspensionspolymerisation. Bevorzugt werden die Pffropfcopolymerisate A durch radikalische Emulsionspolymerisation hergestellt, insbesondere in Gegenwart von Latices der Komponente A1 bei Temperaturen von 20°C – 90°C unter Verwendung wasserlöslicher oder öllöslicher Initiatoren wie Peroxodisulfat oder Benzylper-

oxid, oder mit Hilfe von Redoxinitiatoren. Redoxinitiatoren eignen sich auch zur Polymerisation unterhalb von 20°C.

Geeignete Emulsionspolymerisationsverfahren sind beschrieben in den DE-OS 28 26 925, 31 49 358 und in der DE-PS 12 60 135.

Der Aufbau der Pflöpfhüllen erfolgt vorzugsweise im Emulsionspolymerisationsverfahren, wie es beschrieben ist in DE-OS 32 27 555, 31 49 357, 31 49 358, 34 14 118. Das definierte Einstellen der erfindungsgemäßen Teilchengrößen von 50–1000 nm erfolgt bevorzugt nach den Verfahren, die beschrieben sind in der DE-PS 12 60 135 und DE-OS 28 26 925, bzw. Applied Polymer Science, Band 9 (1965), Seite 2929. Das Verwenden von Polymerisaten mit unterschiedlichen Teilchengrößen ist beispielsweise bekannt aus DE-OS 28 26 925 und US-PS 5 196 480.

Gemäß dem in der DE-PS 12 60 135 beschriebenen Verfahren wird zunächst die Pflöpfgrundlage A1 hergestellt, indem der oder die gemäß einer Ausführungsform der Erfindung verwendeten Acrylsäureester und das multifunktionelle, die Vernetzung bewirkende Monomere, ggf. zusammen mit den weiteren Comonomeren, in wässriger Emulsion in an sich bekannter Weise bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 50 und 80°C, polymerisiert werden. Es können die üblichen Emulgatoren, wie beispielsweise Alkalisalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Harzseifen verwendet werden. Vorzugsweise verwendet man die Natriumsalze von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen. Gemäß einer Ausführungsform werden die Emulgatoren in Mengen von 0,5–5 Gew.-%, insbesondere von 1–2 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pflöpfgrundlage A1 eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Im allgemeinen wird bei einem Gewichtsverhältnis von Wasser zu Monomeren von 2 : 1 bis 0,7 : 1 gearbeitet. Als Polymerisationsinitiatoren dienen insbesondere die gebräuchlichen Persulfate, wie beispielsweise Kaliumpersulfat. Es können jedoch auch Redoxsysteme zum Einsatz gelangen. Die Initiatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,1–1 Gew.-%, bezogen auf die bei der Herstellung der Pflöpfgrundlage A1 eingesetzten Monomeren, eingesetzt. Als weitere Polymerisationshilfsstoffe können die üblichen Puffersubstanzen, durch welche pH-Werte von vorzugsweise 6–9 eingestellt werden, wie Natriumbicarbonat und Natriumpyrophosphat, sowie 0–3 Gew.-% eines Molekulargewichtsreglers, wie Mercaptane, Terpinole oder dimeres α -Methylstyrol, bei der Polymerisation verwendet werden.

Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators, werden innerhalb der oben angegebenen Bereiche im einzelnen so bestimmt, daß der erhaltene Latex des vernetzten Acrylsäureesterpolymerisats einen d_{50} -Wert im Bereich von etwa 50–1000 nm, vorzugsweise 50–150 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 80–100 nm, besitzt. Die Teilchengrößenverteilung des Latex soll dabei vorzugsweise eng sein. Der Quotient

$$\frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} = Q$$

soll < 0,5, vorzugsweise < 0,35 sein.

Zur Herstellung des Pflöpfpolymerisats A wird sodann in einem nächsten Schritt in Gegenwart des so erhaltenen Latex des vernetzten Acrylsäureester-Polymerisats gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ein Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril polymerisiert, wobei das Gewichtsverhältnis von Styrol zu Acrylnitril in dem Monomerengemisch gemäß einer Ausführungsform der Erfindung im Bereich von 100 : 0 bis 40 : 60, vorzugsweise im Bereich von 65 : 35 bis 85 : 15, liegen soll. Es ist vorteilhaft, diese Pflöpfcopolymerisation von Styrol und Acrylnitril auf das als Pflöpfgrundlage dienende vernetzte Polyacrylsäureesterpolymerisat wieder in wässriger Emulsion unter den üblichen, vorstehend beschriebenen Bedingungen durchzuführen. Die Pflöpfcopolymerisation kann zweckmäßig im gleichen System erfolgen wie die Emulsionspolymerisation zur Herstellung der Pflöpfgrundlage A1, wobei, falls notwendig, weiterer Emulgator und Initiator zugegeben werden kann. Das gemäß einer Ausführungsform der Erfindung aufzupflöpfende Monomerengemisch aus Styrol und Acrylnitril kann dem Reaktionsgemisch auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen oder vorzugsweise kontinuierlich während der Polymerisation zugegeben werden. Die Pflöpfcopolymerisation des Gemisches von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart des vernetzenden Acrylsäureesterpolymerisats wird so geführt, daß ein Pflöpfgrad von 1–99 Gew.-%, vorzugsweise 20–45 Gew.-%, insbesondere 35–45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A, im Pflöpfcopolymerisat A resultiert. Da die Pflöpfausbeute bei der Pflöpfcopolymerisation nicht 100% beträgt, muß eine etwas größere Menge des Monomerengemisches aus Styrol und Acrylnitril bei der Pflöpfcopolymerisation eingesetzt werden, als es dem gewünschten Pflöpfgrad entspricht. Die Steuerung der Pflöpfausbeute bei der Pflöpfcopolymerisation und somit des Pflöpfgrades des fertigen Pflöpfcopolymerisats A ist dem Fachmann geläufig und kann beispielsweise u. a. durch die Dosiergeschwindigkeit der Monomeren oder durch Reglerzugabe erfolgen (Chauvel, Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974), Seite 329 ff.). Bei der Emulsions-Pflöpfcopolymerisation entstehen im allgemeinen etwa 5–15 Gew.-%, bezogen auf das Pflöpfcopolymerisat, an freiem, ungepflöpftem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat. Der Anteil des Pflöpfcopolymerisats A in dem bei der Pflöpfcopolymerisation erhaltenen Polymerisationsprodukt wird nach der oben angegebenen Methode ermittelt.

Bei der Herstellung der Pflöpfcopolymerisate A nach dem Emulsionsverfahren sind neben den gegebenen verfahrenstechnischen Vorteilen auch reproduzierbare Teilchengrößenveränderungen möglich, beispielsweise durch zumindest teilweise Agglomeration der Teilchen zu größeren Teilchen. Dies bedeutet, daß in den Pflöpfcopolymerisaten A auch Polymere mit unterschiedlichen Teilchengrößen vorliegen können.

Vor allem die Komponente A aus Pflöpfgrundlage und Pflöpfhülle(n) kann für den jeweiligen Verwendungs-

zweck optimal angepaßt werden, insbesondere in bezug auf die Teilchengröße.

Die Pffropfcopolymerisate A enthalten im allgemeinen 1—99 Gew.-%, bevorzugt 55—80 und besonders bevorzugt 55—65 Gew.-% Pffropfgrundlage A1 und 1—99 Gew.-%, bevorzugt 20—45, besonders bevorzugt 35—45 Gew.-% der Pffropfaufgabe A2, jeweils bezogen auf das gesamte Pffropfcopolymerisat.

5

KOMPONENTE B

Komponente B ist ein amorphes oder teilkristallines Polymerisat.

Vorzugsweise handelt es sich bei Komponente B um ein Copolymerisat aus

10 b1: 40—100 Gew.-%, vorzugsweise 60—70 Gew.-%, Einheiten eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische, insbesondere des Styrols und/oder α -Methylstyrols als Komponente B1,

b2: bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30—40 Gew.-%, Einheiten eines ethylenisch ungesättigten Monomers, vorzugsweise des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente B2.

15 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Viskositätszahl der Komponente B 50—90, vorzugsweise 60—80.

Die amorphen oder teilkristallinen Polymerisate der Komponente B der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile erfindungsgemäß verwendeten Formmasse, sind vorzugsweise aus mindestens einem Polymeren aus teilkristallinen Polyamiden, teilaromatischen Copolyamiden, Polyolefinen, Ionomeren, Polyestern, Polyetherketonen, Polyoxyalkylenen, Polyarylsulfiden und Polymeren aus vinylaromatischen Monomeren und/oder ethylenisch ungesättigten Monomeren ausgewählt. Es können auch Polymerisatgemische verwendet werden.

20 Als Komponente B der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile erfindungsgemäß verwendeten Formmasse sind teilkristalline, bevorzugt lineare, Polyamide wie Polyamid-6, Polyamid-6,6, Polyamid-4,6, Polyamid-6,12 und teilkristalline Copolyamide auf Basis dieser Komponenten geeignet. Des weiteren können teilkristalline Polyamide eingesetzt werden, deren Säurekomponente ganz oder teilweise aus Adipinsäure und/oder Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder Acelainsäure und/oder Dodecandicarbonsäure und/oder einer Cyclohexandicarbonsäure besteht, und deren Diaminkomponente ganz oder teilweise insbesondere aus m- und/oder p-Xylylendiamin und/oder Hexamethyldiamin und/oder 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin und/oder Isophorondiamin besteht, und deren Zusammensetzungen im Prinzip aus dem Stand der Technik bekannt sind (vgl. Encyclopedia of Polymers, Vol. 11, S. 315 ff.).

30 Beispiele für als Komponente B der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile erfindungsgemäß verwendeten Formmassen weiterhin geeignete Polymerisate sind teilkristalline Polyolefine, vorzugsweise Homo- und Copolymerisate von Olefinen wie z. B. Ethylen, Propylen, Buten-1, Penten-1, Hexen-1, Hepten-1, 3-Methylbuten-1, 4-Methylbuten-1, 4-Methylpenten-1 und Octen-1. Geeignete Polyolefine sind Polyethylen, Polypropylen, Polybuten-1 oder Poly-4-methylpenten-1. Allgemein unterscheidet man bei Polyethylen (PE) High-Density-PE (HDPE), Low-Density-PE (LDPE) und linear-low-density-PE (LLDPE).

Bei einer anderen Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei der Komponente B um Iomere. Diese sind im allgemeinen Polyolefine, wie sie oben beschrieben wurden, insbesondere Polyethylen, die Monomere mit 40 Säuregruppen kokondensiert enthalten, z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure und ggf. weitere copolymerisierbare Monomere. Die Säuregruppen werden im allgemeinen mit Hilfe von Metallionen wie beispielsweise Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} und Al^{3+} in ionische, ggf. ionisch vernetzte Polyolefine umgewandelt, die sich jedoch noch thermoplastisch verarbeiten lassen (siehe z. B. US-PS 3 264 272; 3 404 134; 3 355 319; 4 321 337). Es ist jedoch nicht unbedingt erforderlich, die Säuregruppen enthaltenden Polyolefine mittels Metallionen umzuwandeln. Auch 45 freie Säuregruppen enthaltende Polyolefine, die dann im allgemeinen einen kautschukartigen Charakter besitzen und teilweise noch weitere copolymerisierbare Monomere enthalten, z. B. (Meth)acrylate, sind als erfindungsgemäße Komponente B geeignet.

Daneben können als Komponente B auch Polyester, vorzugsweise aromatisch-aliphatische Polyester eingesetzt werden. Beispiele sind Polyalkylterephthalate, z. B. auf Basis von Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, sowie Polyalkylnaphthalate.

50 Als Komponente B können weiterhin aromatische Polyetherketone eingesetzt werden, wie sie z. B. beschrieben sind in den Patentschriften GB 1 078 234, US 4,010,147, EP 135 938, EP 292 211, EP 275 035, EP 270 998, EP 165 406, und in der Publikation von C. K. Sham et. al., Polymer 29/6, 1016—1020 (1988).

Weiterhin können als Komponente B der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile erfindungsgemäß 55 verwendeten Formmassen Polyoxyalkylene, z. B. Polyoxymethylen, und Oxymethylenpolymerisate eingesetzt werden.

Weiterhin geeignete Komponenten B sind die Polyarylsulfide, insbesondere das Polyphenylsulfid.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist sie dabei aus 50—99 Gew.-% vinylaromatischen Monomeren und 1—50 Gew.-% mindestens eines der anderen angegebenen Monomeren aufgebaut.

60 Vorzugsweise ist Komponente B ein amorphes Polymerisat, wie es vorstehend als Pffropfaufgabe A2 beschrieben ist. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird als Komponente B ein Copolymerisat von Styrol und/oder α -Methylstyrol mit Acrylnitril verwendet. Der Acrylnitrilgehalt in diesen Copolymerisaten der Komponente B beträgt dabei 0—60 Gew.-%, vorzugsweise 30—40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B. Zur Komponente B zählen auch die bei der Pffropfcopolymerisation zur Herstellung der Komponente A entstehenden freien, nicht gepffropften Styrol/Acrylnitril-Copolymerisate. Je nach den bei der 65 Pffropfcopolymerisation für die Herstellung des Pffropfcopolymerisats A gewählten Bedingungen kann es möglich sein, daß bei der Pffropfcopolymerisation schon ein hinreichender Anteil an Komponente B gebildet worden ist. Im allgemeinen wird es jedoch erforderlich sein, die bei der Pffropfcopolymerisation erhaltenen Produkte mit

zusätzlicher, separat hergestellter Komponente B abzumischen.

Bei dieser zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B kann es sich vorzugsweise um ein Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat, ein α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat oder ein α -Methylstyrol/Styrol/Acrylnitril-Terpolymerisat handeln. Diese Copolymerisate können einzeln oder auch als Gemisch für die Komponente B eingesetzt werden, so daß es sich bei der zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B der erfindungsgemäß verwendeten Formmassen beispielsweise um ein Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat handeln kann. In dem Fall, in dem die Komponente B der erfindungsgemäß verwendeten Formmassen aus einem Gemisch aus einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem α -Methylstyrol/Acrylnitril-Copolymerisat besteht, sollte vorzugsweise der Acrylnitrilgehalt der beiden Copolymerisate um nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymerisats, voneinander abweichen. Die Komponente B der erfindungsgemäß verwendeten Formmassen kann jedoch auch nur aus einem einzigen Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat bestehen, wenn bei den Pfcopolymerisationen zur Herstellung der Komponente A als auch bei der Herstellung der zusätzlichen, separat hergestellten Komponente B von dem gleichen Monomergemisch aus Styrol und Acrylnitril ausgegangen wird.

Die zusätzliche, separat hergestellte Komponente B kann nach den herkömmlichen Verfahren erhalten werden. So kann gemäß einer Ausführungsform der Erfindung die Copolymerisation des Styrols und/oder α -Methylstyrols mit dem Acrylnitril in Masse, Lösung, Suspension oder wäßriger Emulsion durchgeführt werden. Die Komponente B hat vorzugsweise eine Viskositätszahl von 40 bis 100, bevorzugt 50 bis 90, insbesondere 60 bis 80. Die Bestimmung des Viskositätszahl erfolgt dabei nach DIN 53 726, dabei werden 0,5 g Material in 100 ml Dimethylformamid gelöst.

Das Mischen der Komponenten A und B und gegebenenfalls C, D, kann nach jeder beliebigen Weise nach allen bekannten Methoden erfolgen. Wenn die Komponenten A und B beispielsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden sind, ist es möglich, die erhaltenen Polymerdispersionen miteinander zu vermischen, darauf die Polymerisate gemeinsam auszufällen und das Polymerisatgemisch aufzuarbeiten. Vorzugsweise erfolgt jedoch das Abmischen der Komponenten A und B durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten, sofern erforderlich, zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder wäßrigen Dispersion isoliert worden sind. Die in wäßriger Dispersion erhaltenen Produkte der Pfcopolymerisation (Komponente A) können auch nur teilweise entwässert werden und als feuchte Krümel mit der Komponente B vermischt werden, wobei dann während des Vermischens die vollständige Trocknung der Pfcopolymerisate erfolgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile erfindungsgemäß verwendeten Formmassen neben den Komponenten A und B zusätzliche Komponenten C und/oder D, sowie ggf. weitere Zusatzstoffe, wie im folgenden beschrieben.

KOMPONENTE C

Geeignete Polycarbonate C sind an sich bekannt. Sie haben vorzugsweise ein Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert M_w , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) im Bereich von 10 000 bis 60 000 g/mol. Sie sind z. B. entsprechend den Verfahren der DE-B-13 00 266 durch Grenzflächenpolykondensation oder gemäß dem Verfahren der DE-A-14 95 730 durch Umsetzung von Diphenylcarbonat mit Bisphenolen erhältlich. Bevorzugtes Bisphenol ist 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan, im allgemeinen — wie auch im folgenden — als Bisphenol A bezeichnet.

Anstelle von Bisphenol A können auch andere aromatische Dihydroxyverbindungen verwendet werden, insbesondere 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)pentan, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfan, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 1,1-Di-(4-hydroxyphenyl)ethan, 4,4-Dihydroxydiphenyl oder Dihydroxydiphenylcycloalkane, bevorzugt Dihydroxydiphenylcyclohexan oder Dihydroxycyclopentane, insbesondere 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan sowie Mischungen der vorgenannten Dihydroxyverbindungen.

Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche auf der Basis von Bisphenol A oder Bisphenol A zusammen mit bis zu 80 Mol.-% der vorstehend genannten aromatischen Dihydroxyverbindungen.

Es können auch Copolycarbonate gemäß der US-A 3 737 409 verwendet werden; von besonderem Interesse sind dabei Copolycarbonate auf der Basis von Bisphenol A und Di-(3,5-dimethyl-dihydroxyphenyl)sulfon, die sich durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit auszeichnen. Ferner ist es möglich, Mischungen unterschiedlicher Polycarbonate einzusetzen.

Die mittleren Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert M_w , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) der Polycarbonate C liegen erfindungsgemäß im Bereich von 10 000 bis 64 000 g/mol. Bevorzugt liegen sie im Bereich von 15 000 bis 63 000, insbesondere im Bereich von 15 000 bis 60 000 g/mol. Dies bedeutet, daß die Polycarbonate C relative Lösungsviskositäten im Bereich von 1,1 bis 1,3, gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung in Dichlormethan bei 25°C, bevorzugt von 1,15 bis 1,33, haben. Vorzugsweise unterscheiden sich die relativen Lösungsviskositäten der eingesetzten Polycarbonate um nicht mehr als 0,05, insbesondere nicht mehr als 0,04.

Die Polycarbonate C können sowohl als Mahlgut als auch in granulierter Form eingesetzt werden. Sie liegen als Komponente C in Mengen von 0—50 Gew.-%, bevorzugt von 10—40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Formmasse, vor.

Der Zusatz von Polycarbonaten führt gemäß einer Ausführungsform der Erfindung unter anderem zu höherer Thermostabilität und verbesserter Ribbeständigkeit der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile erfindungsgemäß verwendeten Formmassen.

Als Komponente D enthalten die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile erfindungsgemäß verwendeten bevorzugten thermoplastischen Formmassen 0—50 Gew.-%, vorzugsweise 0—40 Gew.-%, insbesondere 0—30 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen, jeweils bezogen auf die gesamte Formmasse. Dabei handelt es sich vorzugsweise um kommerziell erhältliche Produkte.

Verstärkungsmittel wie Kohlenstoffasern und Glasfasern werden üblicherweise in Mengen von 5—50 Gew.-% verwendet, bezogen auf die gesamte Formmasse.

Die verwendeten Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und sind vorzugsweise mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet; Ihr Durchmesser liegt im allgemeinen zwischen 6 und 20 µm. Es können sowohl Endlosfasern (rovings) als auch Schnittglasfasern (staple) mit einer Länge von 1—10 µm, vorzugsweise 3—6 µm, eingesetzt werden.

Weiterhin können Füll- oder Verstärkungsstoffe, wie Glaskugeln, Mineralfasern, Whisker, Aluminiumoxidfasern, Glimmer, Quarzmehl und Wollastonit zugesetzt werden.

Außerdem können Metallflocken (z. B. Aluminiumflocken der Fa. Transmet Corp.), Metallpulver, Metallfasern, metallbeschichtete Füllstoffe z. B. nickelbeschichtete Glasfasern sowie andere Zuschlagstoffe, die elektromagnetische Wellen abschirmen, den zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile erfindungsgemäß verwendeten Formmassen beigemischt werden. Insbesondere kommen Aluminiumflocken (K 102 der Fa. Transmet) für EMI-Zwecke (electro-magnetic interference) in Betracht. Ferner können die Massen mit zusätzlichen Kohlenstoffasern, Ruß, insbesondere Leitfähigkeitsruß, oder nickelbeschichteten C-Fasern vermischt werden.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile erfindungsgemäß verwendeten Formmassen können ferner weitere Zusatzstoffe enthalten, die für Polycarbonate, SAN-Polymerisate und Pfcopcopolymerisate oder deren Mischungen typisch und gebräuchlich sind. Als solche Zusatzstoffe seien beispielsweise genannt: Farbstoffe, Pigmente, Färbemittel, Antistatika, Antioxidantien, Stabilisatoren zur Verbesserung der Thermostabilität, zur Erhöhung der Lichtstabilität, zum Anheben der Hydrolysebeständigkeit und der Chemikalienbeständigkeit, Mittel gegen die Wärmezersetzung und insbesondere die Schmier-/Gleitmittel, die für die Herstellung von Formkörpern bzw. Formteilen zweckmäßig sind. Das Eindosieren dieser weiteren Zusatzstoffe kann in jedem Stadium des Herstellungsprozesses erfolgen, vorzugsweise jedoch zu einem frühen Zeitpunkt, um frühzeitig die Stabilisierungseffekte (oder anderen speziellen Effekte) des Zusatzstoffes auszunutzen. Wärmestabilisatoren bzw. Oxidationsverzögerer sind üblicherweise Metallhalogenide (Chloride, Bromide, Iodide), die sich von Metallen der Gruppe I des Periodensystems der Elemente ableiten (wie Li, Na, K, Cu).

Geeignete Stabilisatoren sind die üblichen gehinderten Phenole, aber auch Vitamin E bzw. analog aufgebaute Verbindungen. Auch HALS-Stabilisatoren (Hindered Amine Light Stabilizers), Benzophenone, Resorcine, Sali-cylate, Benzotriazole und andere Verbindungen sind geeignet (beispielsweise Irganox®, Tinuvin®, wie Tinuvin 770 (HALS-Absorber, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebazat) oder Tinuvin®P (UV-Absorber — (2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol), Topanol®). Diese werden üblicherweise in Mengen bis zu 2 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgemisch) verwendet.

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester bzw. allgemein höhere Fettsäuren, deren Derivate und entsprechende Fettsäuregemische mit 12—30 Kohlenstoffatomen. Die Mengen dieser Zusätze liegen im Bereich von 0,05—1 Gew.-%.

Auch Siliconöle, oligomeres Isobutylen oder ähnliche Stoffe kommen als Zusatzstoffe in Frage, die üblichen Mengen betragen 0,05—5 Gew.-%. Pigmente, Farbstoffe, Farbaufheller, wie Ultramarinblau, Phthalocyanine, Titandioxid, Cadmiumsulfide, Derivate der Perylentetracarbonsäure sind ebenfalls verwendbar.

Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren wie UV-Stabilisatoren, Schmiermittel und Antistatika werden üblicherweise in Mengen von 0,01—5 Gew.-% verwendet, bezogen auf die gesamte Formmasse.

Die Herstellung der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile erfindungsgemäß verwendeten thermoplastischen Formmassen kann nach an sich bekannten Verfahren durch Mischen der Komponenten erfolgen. Es kann vorteilhaft sein, einzelne Komponenten vorzumischen. Auch das Mischen der Komponenten in Lösung und Entfernen der Lösungsmittel ist möglich.

Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise Chlorbenzol, Gemische aus Chlorbenzol und Methylenchlorid oder Gemische aus Chlorbenzol oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, z. B. Toluol.

Das Eindampfen der Lösungsmittelgemische kann beispielsweise in Eindampfextrudern erfolgen.

Das Mischen der z. B. trockenen Komponenten kann nach allen bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise geschieht jedoch das Mischen durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, bevorzugt bei Temperaturen von 180—400°C, wobei die Komponenten notwendigenfalls zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder aus der wäßrigen Dispersion isoliert worden sind.

Dabei können die Komponenten gemeinsam oder getrennt/nacheinander eindosiert werden.

Die erfindungsgemäßen Formteile und Befestigungsteile dafür können gemäß einer Ausführungsform der Erfindung nach den bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung aus den erfindungsgemäß verwendeten thermoplastischen Formmassen hergestellt werden. Insbesondere kann die Herstellung durch Thermoformen, Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen, Pressen, Preßintern, Tiefziehen oder Sintern, vorzugsweise durch Spritzgießen oder Extrusionsblasen, erfolgen.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden die Garten- und Gerätehäuser nur oder überwiegend aus Formteilen aus den erfindungsgemäßen Formmassen aufgebaut.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden die Garten- und Gerätehäuser derart unter Verwendung von Formteilen aus den erfindungsgemäßen Formmassen aufgebaut, daß die Außenseite beziehungsweise Außenflächen der Häuser bzw. die an den Außenseiten liegenden Flächen der Formteile aus den erfindungsgemäßen Formmassen bestehen. Dabei kann beispielsweise ein tragender Rahmen aus Kanthölzern oder Metall-

profilen aufgebaut sein. Dieser tragender Rahmen für die Garten- und Gerätehäuser kann sodann mit Platten oder anderen Formteilen aus den erfindungsgemäßen Formmassen belegt sein, so daß die Außenseitenflächen nur oder überwiegend aus den erfindungsgemäßen Formmassen bestehen. Die Befestigung von Platten aus den erfindungsgemäßen Formmassen an den Rahmen kann im Falle von Holzrahmen beispielsweise mit Nägeln oder Schrauben erfolgen, bei Metallrahmen mit Schrauben oder Nieten.

Bei diesen Ausführungsformen werden Holz und Metall als Werkstoffe nur im Innenbereich der Garten- und Gerätehäuser verwendet. Dadurch ist gewährleistet, daß die Garten- und Gerätehäuser nicht durch Witterung beeinträchtigt werden, da die der Bewitterung zugewandten Seiten aus den erfindungsgemäßen Formmassen aufgebaut sind.

Gemäß einer Ausführungsform sind die Garten- und Gerätehäuser aufgebaut aus Platten aus den erfindungsgemäßen Formmassen, die durch Verbindungsteile, etwa Verbindungsprofile und Eckverbinder aus erfindungsgemäßen Formmassen miteinander verbunden sind.

Die Platten beziehungsweise Flächen können insgesamt aus den erfindungsgemäßen Formmassen bestehen.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung weisen die Platten oder Flächen einen makroskopischen Füllkörper auf, vorzugsweise aus geschäumtem Polymerisat, wie PU-Schaum oder EPS, der auf mindestens einer Oberfläche zumindest teilweise mit einer erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmasse belegt ist. Dabei werden die Platten oder Flächen so in die Garten- und Gerätehäuser eingebaut, daß die Außenseitenflächen der Häuser die erfindungsgemäßen Formmassen aufweisen. Auch eine Sandwich-Bauweise ist möglich, bei der ein makroskopischer Füllkörper, vorzugsweise aus geschäumtem Polymerisat, zwischen 2 Schichten von thermoplastischen Formmassen liegt. Zumindest die später an der Außenseite liegende Schicht besteht dabei aus der erfindungsgemäßen Formmasse. Die innenliegende Schicht kann aus der erfindungsgemäßen Formmasse oder beispielsweise einer ABS-Formmasse bestehen.

Vorteile einer derartigen Sandwich-Bauweise sind eine bessere Wärme- und Schallisolierung der Garten- und Gerätehäuser, sowie eine höhere Formstabilität durch die höhere Steifigkeit der Formteile.

Zur weiteren Erhöhung der Steifigkeit können erfindungsgemäß auch Glasfaser-verstärkte Formmassen eingesetzt werden. Dabei besteht die nach außen gewandte Deckschicht der Formteile oder Flächenelemente aus den erfindungsgemäßen Formmassen, während Glasfaser-Marke als zwischen oder Trägerschicht verwendet wird. Die Glasfaser-Marke kann dabei mit der erfindungsgemäßen Formmassen getränkt, benetzt, oder belegt sein.

Neben Glasfaser sind auch andere bekannte Verstärkungsmaterialien verwendbar, wie sie vorstehend beschrieben sind. Beispiele sind Kevlar-Fasern, Kohle-Fasern und andere Fasern aus einem polymeren Material.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung sind Verbindungsteile für die Platten, wie Verbindungsprofile und Eckverbinder, aus den erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen spritzgegossen.

Die Platten beziehungsweise Flächenelemente aus den erfindungsgemäßen Formmassen können durch Spritzgießen oder vorzugsweise durch Extrusionsverarbeitung, wie Extrusionsblasen, hergestellt werden.

Unter "Garten- und Gerätehäuser" werden solche Häuser verstanden, die im Außenbereich, beispielsweise in Gärten, aufgestellt werden und ortsfest oder mobil sein können. Die Häuser weisen dabei eine vorzugsweise eine solche Größe auf, daß sie vom Menschen begangen werden können. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung weisen die Häuser Grundflächen von 1 bis 20, vorzugsweise 3 bis 10 m² auf und sind einstöckig ausgebildet. Beispielsweise werden die Garten- und Gerätehäuser zur Aufnahme von Gartengeräten, wie Rasenmähern, Häckslern, Spaten, Hacken usw. verwendet.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung werden die Gerätehäuser zur Aufnahme von Werkzeug, beispielsweise elektrisch betriebenen Werkzeugen verwendet. Dies sind beispielsweise Sägen, wie Band- und Kreissägen, wie auch andere Geräte für die Holzbearbeitung.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dienen die Häuser zur Aufnahme von kleineren beim Hausbau verwendeten elektrischen Geräten, wie beispielsweise mobilen Zementmischern.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dienen die Häuser zur Aufnahme von Gegenständen und Vorrichtungen, die zeitweise außerhalb von Gebäuden, etwa im Garten eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Gartenmöbel, wie Tische, Stühle, Sonnenschirme. Weitere Beispiele sind zerlegbare Schwimmbecken, Zelte oder Zelttücher.

Häuser, wie sie vorstehend beschrieben sind, werden vom Ausdruck "Garten- und Gerätehäuser" umfaßt.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird das Dach aus Formteilen aus der erfindungsgemäßen Formmasse aufgebaut. Dabei kann das Dach gemäß einer Ausführungsform aus überlappenden Platten beziehungsweise Paneelen bestehen. Diese Platten beziehungsweise Panele können dabei selbsttragend sein, oder gemäß einer Ausführungsform auf eine tragende Unterkonstruktion, beispielsweise Dachsparren oder Dachlaten aufgebracht sein.

Eine Ausführung als Spitz- oder Flachdach ist möglich.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung sind die Formteile für Garten- und Gerätehäuser Anschlußprofile, mit denen Fenster in Wandausschnitte der Häuser eingesetzt werden können.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung sind die Formteile für Garten- und Gerätehäuser Türen, die die Form eines Hohlkörpers aufweisen können. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind sie, wie beschrieben, in Sandwich-Bauweise aufgebaut, wobei eine umlaufende U-Schiene als Abschlußkante dient. Dabei dient die umlaufende U-Schiene zum Schutz der Schaumschicht vor Witterungseinflüssen. Übliche Befestigungsmittel, wie Beschläge, können beispielsweise in dieser U-Schiene vorgesehen sein.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung weisen die Formteile neben den erfindungsgemäßen Formmassen andere Werkstoffe auf. Sie sind aber so ausgelegt, daß im fertigen Garten- und Gerätehaus die außenliegenden Flächen oder Seiten aus den erfindungsgemäßen Formmassen bestehen.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung bestehen auch die Bodenflächen der Garten- und Gerätehäuser

aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

Die erfindungsgemäßen Formteile können gemäß einer Ausführungsform gegebenenfalls mittels Pigmenten oder Farbstoffen eingefärbt werden.

Die erfindungsgemäßen Formteile beziehungsweise Garten- und Gerätehäuser weisen eine sehr gute Witterungsbeständigkeit und Vergilbungsbeständigkeit auf.

Insbesondere Formteile aus Formmassen, die als Komponente C Polycarbonate enthalten, sind sehr wärmeformbeständig und widerstandsfähig gegen anhaltende Wärme. Durch Zusatz des Polycarbonats als Komponente C wird dabei die Wärmeformbeständigkeit und Schlagzähigkeit der Formteile weiter verbessert. Diese Formteile weisen zudem eine ausgewogene Zähigkeit und Steifigkeit und eine gute Dimensionsstabilität auf sowie eine hervorragende Widerstandsfähigkeit gegen Wärmealterung und eine hohe Vergilbungsbeständigkeit bei thermischer Belastung und Einwirkung von UV-Strahlung.

Diese Verwendung der Formteile stellt eine weitere Ausführungsform der Erfindung dar.

Formteile aus Formmassen, die Komponenten A und B enthalten, weisen hervorragende Oberflächenbeschaffenheiten auf, die auch ohne weitere Oberflächenbehandlung erhalten werden. Durch geeignete Modifizierung der Kautschukmorphologie kann das Erscheinungsbild der fertigen Oberflächen der Formteile modifiziert werden, beispielsweise um glänzende oder matte Oberflächengestaltungen zu erreichen. Die Formteile zeigen bei Einwirkung von Witterung und UV-Bestrahlung einen sehr geringen Vergrauungs- bzw. Vergilbungseffekt, so daß die Oberflächeneigenschaften erhalten bleiben. Weitere vorteilhafte Eigenschaften der Formteile sind die hohe Witterungsstabilität, gute thermische Beständigkeit, hohe Vergilbungsbeständigkeit bei UV-Bestrahlung und thermischer Belastung, gute Spannungsrißbeständigkeit, insbesondere bei Einwirkung von Chemikalien, und ein gutes antielektrostatisches Verhalten. Zudem weisen sie eine hohe Farbstabilität auf, beispielsweise auch infolge der hervorragenden Beständigkeit gegen Vergilben und Verspröden. Die erfindungsgemäßen Formteile aus den erfindungsgemäß verwendeten thermoplastischen Formmassen zeigen sowohl bei tiefen Temperaturen wie auch nach längerer Wärmeeinwirkung keinen signifikanten Verlust an Zähigkeit bzw. Schlagzähigkeit, die auch bei der Belastung durch UV-Strahlen erhalten bleibt. Auch die Zugfestigkeit bleibt erhalten. Zudem zeigen sie ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Steifigkeit und Zähigkeit.

Es ist möglich, zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formteile gemäß der vorliegenden Erfindung bereits verwendete thermoplastischen Formmassen wiederzuverwerten. Aufgrund der hohen Farbstabilität, Witterungsbeständigkeit und Alterungsbeständigkeit sind die erfindungsgemäß verwendeten Formmassen sehr gut geeignet für die Wiederverwendung. Dabei kann der Anteil an wiederverwendeter (recycelter) Formmassen hoch sein. Bei Verwendung von beispielsweise 30 Gew.-% bereits verwendeter Formmasse, die in gemahlener Form den erfindungsgemäß verwendeten Formmassen beigemischt wurde, änderten sich die relevanten Materialeigenschaften wie Fließfähigkeit, Vicat-Erweichungstemperatur und Schlagzähigkeit der Formmassen und der daraus hergestellten erfindungsgemäßen Formteile nicht signifikant. Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Untersuchung der Witterungsbeständigkeit erhalten. Die Schlagzähigkeit war auch bei Verwendung von wiederverwerteten thermoplastischen Formmassen über lange Zeit konstant, siehe Lindenschmidt, Rupplich, Hoven-Nivelstein, International Body Engineering Conference, 21.—23. September 1993, Detroit, Michigan, USA, Interior and Exterior Systems, Seiten 61 bis 64. Auch die Vergilbungsbeständigkeit blieb erhalten.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

BEISPIELE

Beispiel 1

Herstellung von kleinteiligem Pffropfcopolymerisat (A)

(a1) 16 Teile Butylacrylat und 0,4 Teile Tricyclodeceny lacrylat wurden in 150 Teilen Wasser unter Zusatz von einem Teil des Natriumsalzes einer C₁₂- bis C₁₈-Paraffinsulfonsäure, 0,3 Teilen Kaliumpersulfat, 0,3 Teilen Natriumhydrogencarbonat und 0,15 Teilen Natriumpyrophosphat unter Rühren auf 60°C erwärmt. 10 Minuten nach dem Anspringen der Polymerisationsreaktion wurde innerhalb von 3 Stunden eine Mischung aus 82 Teilen Butylacrylat und 1,6 Teilen Tricyclodeceny lacrylat zugegeben. Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde noch eine Stunde nachreagieren gelassen. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-%. Die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel) wurde zu 76 nm ermittelt. Die Teilchengrößenverteilung war eng (Quotient Q = 0,29).

(a2) 150 Teile des nach (a1) erhaltenen Polybutylacrylat-Latex wurden mit 40 Teilen einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (Gewichtsverhältnis 75 : 25) und 60 Teilen Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 Teilen Kaliumpersulfat und 0,05 Teilen Lauroylperoxid 4 Stunden auf 65°C erhitzt. Nach Beendigung der Pffropfmischpolymerisation wurde das Polymerisationsprodukt mittels Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pffropfgrad des Pffropfmischpolymerisats betrug 35%.

Beispiel 2

Herstellung von grobsteiligem Pffropfcopolymerisat (A)

(a1) Zu einer Vorlage aus 2,5 Teilen des in der Stufe (a1) aus Beispiel 1 hergestellten Latex wurden nach Zugabe von 50 Teilen Wasser und 0,1 Teil Kaliumpersulfat im Verlauf von 3 Stunden einerseits eine Mischung aus 49 Teilen Butylacrylat und 1 Teil Tricyclodeceny lacrylat und andererseits eine Lösung von 0,5 Teilen des

Natriumsalzes einer C₁₂- bis C₁₈-Paraffinsulfonsäure in 25 Teilen Wasser bei 60°C zulaufen gelassen. Nach Zulaufende wurde 2 Stunden nachpolymerisiert. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40%. Die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel des Latex) wurde zu 288 nm ermittelt. Die Teilchengrößenverteilung war eng ($Q = 0,1$).

(a2) 150 Teile dieses Latex wurden mit 40 Teilen einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (Verhältnis 75 : 25) und 110 Teilen Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 Teilen Kaliumpersulfat und 0,05 Teilen Lauroylperoxid 4 Stunden auf 65°C erhitzt. Das bei der Pffropfmischpolymerisation erhaltene Polymerisationsprodukt wurde dann mittels einer Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion ausgefällt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pffropfgrad des Pffropfmischpolymerisats wurde zu 27% ermittelt.

Beispiel 3

Herstellung von großteiligem Pffropfcopolymerisat (A)

(a1) 16 Teile Butylacrylat und 0,4 Teile Tricyclodecenyacrylat wurden in 150 Teilen Wasser unter Zusatz von 0,5 Teilen des Natriumsalzes einer C₁₂- bis C₁₈-Paraffinsulfonsäure, 0,3 Teilen Kaliumpersulfat, 0,3 Teilen Natriumhydrogencarbonat und 0,15 Teilen Natriumpyrophosphat unter Rühren auf 60°C erwärmt. 10 Minuten nach dem Anspringen der Polymerisationsreaktion wurden innerhalb von 3 Stunden eine Mischung aus 82 Teilen Butylacrylat und 1,6 Teilen Tricyclodecenyacrylat zugegeben. Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde noch eine Stunde nachreagieren gelassen. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-%. Die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel) wurde zu 216 nm ermittelt. Die Teilchengrößenverteilung war eng ($Q = 0,29$).

(a2) 150 Teile des nach (a1) erhaltenen Polybutylacrylat-Latex wurden mit 20 Teilen Styrol und 60 Teilen Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 Teilen Kaliumpersulfat und 0,05 Teilen Lauroylperoxid 3 Stunden auf 65°C erhitzt. Nach Beendigung der ersten Stufe der Pffropfmischpolymerisation hatte das Pffropfmischpolymerisat einen Pffropfgrad von 17%. Diese Pffropfmischpolymerisatdispersion wurde ohne weitere Zusatzstoffe mit 20 Teilen einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (Verhältnis 75 : 25) weitere 3 Stunden polymerisiert. Nach Beendigung der Pffropfmischpolymerisation wurde das Produkt mittels Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pffropfgrad des Pffropfmischpolymerisats betrug 35%, die mittlere Teilchengröße der Latexteilchen wurde zu 238 nm ermittelt.

Beispiel 4

Herstellung von großteiligem Pffropfcopolymerisat (A)

(a1) Zu einer Vorlage aus 2,5 Teilen des in Beispiel 3 (Komponente A) hergestellten Latex wurden nach Zugabe von 50 Teilen Wasser und 0,1 Teil Kaliumpersulfat im Verlauf von 3 Stunden einerseits eine Mischung aus 49 Teilen Butylacrylat und 1 Teil Tricyclodecenyacrylat und andererseits eine Lösung von 0,5 Teilen des Natriumsalzes einer C₁₂- bis C₁₈-Paraffinsulfonsäure in 25 Teilen Wasser bei 60°C zulaufen gelassen. Nach Zulaufende wurde 2 Stunden nachpolymerisiert. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40%. Die mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel) des Latex wurde zu 410 nm ermittelt. Die Teilchengrößenverteilung war eng ($Q = 0,1$).

(a2) 150 Teile des nach (a1) erhaltenen Polybutylacrylat-Latex wurden mit 20 Teilen Styrol und 60 Teilen Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 Teilen Kaliumpersulfat und 0,05 Teilen Lauroylperoxid 3 Stunden auf 65°C erhitzt. Die bei dieser Pffropfmischpolymerisation erhaltene Dispersion wurde dann mit 20 Teilen eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 75 : 25 weitere 4 Stunden polymerisiert. Das Reaktionsprodukt wurde dann mittels einer Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion ausgefällt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pffropfgrad des Pffropfmischpolymerisats wurde zu 35% ermittelt, die mittlere Teilchengröße der Latexteilchen betrug 490 nm.

Beispiel 5

Herstellung von großteiligem Pffropfcopolymerisat (A)

(a1) 98 Teile Acrylsäurebutylester und 2 Teile Tricyclodecenyacrylat wurden in 154 Teilen Wasser unter Zusatz von 2 Teilen Dioctylsulfosuccinatnatrium (70%ig) als Emulgator und 0,5 Teilen Kaliumpersulfat unter Rühren 3 Stunden bei 65°C polymerisiert. Man erhielt eine etwa 40%ige Dispersion. Die mittlere Teilchengröße des Latex war etwa 100 nm.

Zu einer Vorlage aus 2,5 Teilen dieses Latex, 400 Teilen Wasser sowie 0,5 Teilen Kaliumpersulfat wurde bei 65°C eine Mischung von 49 Teilen Acrylsäurebutylester, 1 Teil Tricyclodecenyacrylat und 0,38 Teilen des Emulgators innerhalb von 1 Stunde zugegeben. Im Verlauf einer weiteren Stunde fügte man eine Mischung von 49 Teilen Acrylsäurebutylester, 1 Teil Tricyclodecenyacrylat und 0,76 Teilen Emulgator zu. Nach Zugabe von 1 Teil Kaliumpersulfat in 40 Teilen Wasser wurde schließlich innerhalb von 2 Stunden eine Mischung aus 196 Teilen Acrylsäurebutylester, 4 Teilen Tricyclodecenyacrylat sowie 1,52 Teilen des Emulgators zugetropft. Die Polymerisationsmischung wurde anschließend noch 2 Stunden bei 65°C nachpolymerisiert. Man erhielt eine etwa 40%ige Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von etwa 500 nm.

Gab man statt insgesamt 300 Teilen an Monomeren nur 100 Teile zu, so erhielt man einen Latex mit einem mittleren Teilchendurchmesser von etwa 300 nm.

(a2) 465 Teile Styrol und 200 Teile Acrylnitril wurden in Gegenwart von 2500 Teilen des Polymerisatlatex nach (a1) mit der mittleren Teilchengröße 0,1 bzw. 0,3 bzw. 0,5 μ , 2 Teilen Kaliumsulfat, 1,33 Teilen Laurylperoxid und 1005 Teilen Wasser unter Rühren bei 60°C polymerisiert. Man erhielt eine 40%ige Dispersion, aus der das Festprodukt durch Zusatz einer 0,5%igen Calciumchloridlösung ausgefällt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde.

Beispiel 6

Herstellung von Copolymerisat (B)

Ein Monomeren-Gemisch aus Styrol und Acrylnitril wurde unter üblichen Bedingungen in Lösung polymerisiert. Das erhaltene Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat hatte einen Acrylnitril-Gehalt von 35 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, und eine Viskositätszahl von 80 ml/g.

Beispiel 7

Herstellung von Copolymerisat (B)

Ein Monomeren-Gemisch aus Styrol und Acrylnitril wurde unter üblichen Bedingungen in Lösung polymerisiert. Das erhaltene Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat hatte einen Acrylnitril-Gehalt von 35 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, und eine Viskositätszahl von 60 ml/g.

Beispiel 8

Herstellung von Copolymerisat (B)

Ein Monomeren-Gemisch aus Styrol und Acrylnitril wurde unter üblichen Bedingungen in Lösung polymerisiert. Das erhaltene Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat hatte einen Acrylnitril-Gehalt von 27 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, und eine Viskositätszahl von 80 ml/g.

Vergleichsbeispiele

Als Vergleichswerkstoffe für Garten- und Gerätehäuser wurden Stahlblech und Kiefernholz verwendet. Dabei kam ein verzinktes Stahlblech mit einer Dicke von 0,5 mm oder ein verzinktes und lackiertes Stahlblech mit einer Dicke von 0,5 mm zum Einsatz. Zudem wurde Kiefernholz mit einer Dicke von 12 mm oder Kiefernholz mit Holzschutzglasur mit einer Dicke von 12 mm verwendet.

Beispiel 9

Entsprechend den Angaben in der nachstehenden Tabelle 1 werden die angegebenen Mengen der entsprechenden Polymerisate (A) und (B) bzw. der Vergleichsmassen in einem Schneckenextruder bei einer Temperatur von 200°C—230°C gemischt. Aus den dadurch gebildeten Formmassen wurden flächige Probenkörper hergestellt durch Plattenextrusion beziehungsweise Spritzgießen.

Eine extrudierte und eine spritzgegossenen erfindungsgemäße Formmasse, wie auch die Vergleichsmaterialien wurden auf ihre Witterungsbeständigkeit untersucht durch Freibewitterung für 5 Jahre unter einem Neigungswinkel von 45 Grad nach Süden. Die Beurteilung erfolgte visuell.

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 1

Beispiel	Komp. aus Esp.	Teile	Visuelle Beurteilung	Mechan. Verfahren nach ISO 6603-2
I (Extrusion)	A:3 B:6	47 53	Farbe unverändert (Delta E < 2) Oberfläche etwas matt, leicht polierbar	Durchstoßversuch auf (O-Wert=31) unbew. Seite: Wert=24 bew. Seite: Wert=30
II	A:1 A:3 B:6 B:7	25 10 10 55	Farbe unverändert (Delta E < 2) Oberfläche etwas matt, leicht polierbar	Durchstoßversuch auf (O-Wert=31) unbew. Seite: Wert=16 bew. Seite: Wert=22
Vergleiche Stahlblech unbehandelt			Kanten verrostet Oberfläche stumpf	nicht geprüft
Stahlblech lackiert			Oberfläche stumpf	nicht geprüft
Kiefernholz unbehandelt			Oberfläche rau und ver- wittert, rissig grau verfärbt	quer zur Faserrichtung leicht zu brechen
Kiefernholz lasiert, natur			Oberfläche matt beginnende Rißbildung	nicht geprüft

Aus den Ergebnissen der Tabelle geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Formmassen eine höhere Witte-
rungsbeständigkeit und Oberflächenqualität wie auch Stabilität aufweisen als die Vergleichsmaterialien.

1. Verwendung einer von ABS verschiedenen thermoplastischen Formmasse, enthaltend, bezogen auf die Summe der Mengen der Komponenten A und B, und ggf. C und/oder D, die insgesamt 100 Gew.-% ergibt,
5 a: 1—99 Gew.-%, vorzugsweise 15—60 Gew.-%, insbesondere 25—50 Gew.-%, eines teilchenförmigen Emulsionspolymerisats mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C und einer mittleren Teilchengröße von 50—1000 nm, vorzugsweise 50—500 nm als Komponente A,
b: 1—99 Gew.-%, vorzugsweise 40—85 Gew.-%, insbesondere 50—75 Gew.-%, mindestens eines amorphen oder teilkristallinen Polymerisats als Komponente B,
10 c: 0—50 Gew.-% Polycarbonate als Komponente C, und
d: 0—50 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Gemische als Komponente D zur Herstellung von Formteilen für Garten- und Gerätehäuser.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente A um ein Pfcopolpolymerisat handelt aus
15 a1: 1—99 Gew.-%, vorzugsweise 55—80 Gew.-%, insbesondere 55—65 Gew.-%, einer teilchenförmigen Pfcopgrundlage A1 mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb von 0°C,
a2: 1—99 Gew.-%, vorzugsweise 20—45 Gew.-%, insbesondere 35—45 Gew.-%, einer Pfcopauflage A2 aus den Monomeren, bezogen auf A2,
a21: 40—100 Gew.-%, vorzugsweise 65—85 Gew.-%, Einheiten eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische,
20 insbesondere des Styrols und/oder α -Methylstyrols als Komponente A21 und
a22: bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15—35 Gew.-%, Einheiten eines ethylenisch ungesättigten Monomeren, vorzugsweise des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente A22, wobei die Pfcopauflage A2 aus mindestens einer Pfcophülle besteht und das Pfcopolpolymerisat A eine mittlere Teilchengröße von 50—1000 nm, vorzugsweise 50—500 nm hat.
25 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente B um ein Copolymerisat handelt aus
b1: 40—100 Gew.-%, vorzugsweise 60—70 Gew.-%, Einheiten eines vinylaromatischen Monomeren, vorzugsweise des Styrols, eines substituierten Styrols oder eines (Meth)acrylsäureesters oder deren Gemische, insbesondere des Styrols und/oder α -Methylstyrols als Komponente B1,
30 b2: bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30—40 Gew.-%, Einheiten eines ethylenisch ungesättigten Monomers, vorzugsweise des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils, insbesondere des Acrylnitrils als Komponente B2.
4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Formmasse als teilchenförmiges Mikroemulsionspolymerisat A einen Acrylat-, EP-, EPDM- oder Siliconkautschuk enthält.
35 5. Verwendung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Formmasse als teilchenförmig Pfcopgrundlage A1 einen Acrylat-, EP-, EPDM- oder Siliconkautschuk enthält.
6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A1 besteht aus den Monomeren
a11: 80—99,99 Gew.-%, vorzugsweise 95—99,9 Gew.-%, eines C_{1–8}-Alkylesters der Acrylsäure, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder Ethylhexylacrylat als Komponente A11,
40 a12: 0,01—20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1—5,0 Gew.-%, mindestens eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren, vorzugsweise Diallylphthalat und/oder DCPA als Komponente A12.
7. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengrößenverteilung der Komponente A bimodal ist, wobei 60—90 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50—200 nm und 10—40 Gew.-% eine mittlere Teilchengröße von 50—400 nm aufweisen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A.
45 8. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Formteil Platten, Verbindungsprofile oder Eckverbinder sind.
9. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Formteile der Herstellung von Dächern, Wänden, Fenstern oder Türen dienen.
50 10. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die an den Außenseiten der Garten- und Gerätehäuser liegenden Flächen der Formteile aus der thermoplastischen Formmasse bestehen.
11. Formteile für Garten- und Gerätehäuser aus einer thermoplastischen Formmasse, wie sie in einem der Verwendungsansprüche 1 bis 7 definiert ist.
55 12. Formteile nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die an den Außenseiten der Garten- und Gerätehäuser liegenden Flächen der Formteile aus der thermoplastischen Formmasse bestehen.
13. Formteile für Garten- und Gerätehäuser, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen makroskopischen Füllkörper, vorzugsweise aus geschäumtem Polymerisat, aufweisen, der auf mindestens einer Oberfläche zumindest teilweise mit einer thermoplastischen Formmasse belegt ist, wie sie in einem der Verwendungsansprüche 1 bis 7 definiert ist.
60